



**Espacenet**

# Bibliographic data: JP 3245875 (A)

## APPLICATION OF COATING SOLUTION

**Publication date:** 1991-11-01

**Inventor(s):** AYA ATSUSHI; MARUMOTO KENJI ±

**Applicant(s):** MITSUBISHI ELECTRIC CORP ±

**Classification:** - **international:** *B05D1/40; G03F7/16; H01L21/027; H01L21/30; H01L21/312;*  
(IPC1-7): B05D1/40; G03F7/16; H01L21/027; H01L21/312  
- **European:**

**Application number:** JP19900041599 19900221

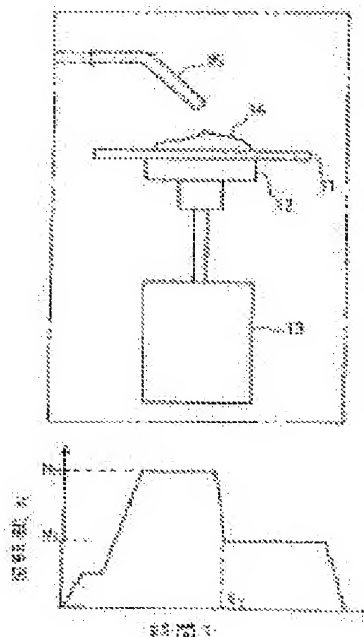
**Priority number (s):** JP19900041599 19900221

**Also published as:** • [JP 2697226 \(B2\)](#)

**Cited documents:** [JP63313160 \(A\)](#) [JP58207631 \(A\)](#) [JP57050573 \(A\)](#) [View all](#)

## Abstract of JP 3245875 (A)

**PURPOSE:**To eliminate or reduce the thickness irregularity of a membrane in forming the membrane to a large object to be coated and to enhance yield by lowering the number of rotations of the object to be coated on and after a time when the thickness of the membrane is markedly reduced by the evaporation of a solvent after the rotation of the object to be coated is started. **CONSTITUTION:**An object 11 to be coated is fixed on a chuck 12 and a coating solution 14 is dripped from a nozzle 15. Subsequently, a motor 13 is driven to pre-spin the object 11 to be coated and the object 11 to be coated is continuously rotated at high speed up to the number NH of rotations. After the object 11 to be coated is rotated constant in this number NH of rotations for predetermined time, the rotational speed thereof is lowered to low speed NL at the time t1 when the evaporation of a solvent begins to dominate film thickness. When the number of rotations is lowered at the time t1 when the reduction of film thickness due to the evaporation of the solvent begins to become marked, turbulent flow is made hard to generate in the vicinity of the surface of the object to be coated. Therefore, the generation of difference in film thickness between the outer peripheral part and center part of the object 11 to be coated is suppressed and a membrane having almost uniform thickness can be formed to the entire surface of the object to be coated.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-245875

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>B 05 D 1/40  
G 03 F 7/16  
H 01 L 21/027  
21/312

識別記号

5 0 2 A  
Z

庁内整理番号

8720-4D  
7707-2H  
6940-5F  
2104-5F

④ 公開 平成3年(1991)11月1日

H 01 L 21/30 3 6 1 D  
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 塗布液の塗布方法

⑰ 特 願 平2-41599

⑱ 出 願 平2(1990)2月21日

⑲ 発 明 者 綾 淳 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
中央研究所内⑲ 発 明 者 丸 本 健 二 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塗布液の塗布方法

## 2. 特許請求の範囲

塗布液が滴下された被塗布体を回転させ、前記塗布液中の溶媒を蒸発させて被塗布体の表面に塗布液膜を形成する塗布液の塗布方法において、前記被塗布体の回転開始後であって溶媒蒸発によって膜厚が著しく減少する時以降回転数を低下させることを特徴とする塗布液の塗布方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば半導体ウエハの表面にレジスト等を回転塗布する塗布液の塗布方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、半導体ウエハ(以下、これを単にウエハという。)等の被塗布体上に膜厚の均一な薄膜を形成する手法として回転塗布がある。これは、文献(株式会社工業調査会、昭和63年12月13

日発行、「電子材料」1989年12月号別冊、P78-83)に記載されているように、レジスト液が塗布されたウエハを高速回転させ、レジスト液をウエハ上に遠心力によって広げると共にレジスト液中の溶媒を蒸発させてレジスト膜を形成するものである。これを第4図および第5図によって説明する。

第4図は従来の回転塗布法に使用するスピンドルを示す概略構成図、第5図は従来の回転塗布法における回転開始から回転終了までの間の被塗布体回転数の変化を示すグラフである。これらの図において、1はウエハ等の被塗布体、2はこの被塗布体1を真空吸着等の方法によって固定するチャックで、このチャック2はモータ3によって高速回転されるように構成されている。4はレジスト液等の塗布液、5は塗布液4を被塗布体1上に供給するためのノズルである。

このように構成された従来のスピンドルによって被塗布体1上にレジスト膜等の薄膜を形成するには、先ず、被塗布体1をチャック2上に固

定し、塗布液4をノズル5から被塗布体1上に滴下させる。次いで、第5図に示すようにモータ3を駆動させて被塗布体1をブリスピンさせ、引き続きチャック2と共に一定時間高速回転させる。このように被塗布体1を高速回転させると、塗布液4が遠心力により被塗布体1の上面に全面にわたって拡がり、塗布液4の厚みが減少する。その後、塗布液4に含まれる溶媒が蒸発することによる膜減りが著しくなるが、同時に塗布液4の粘性が増加し、膜減りに関して遠心力の寄与はさらに少なくなる。最後には液相内拡散係数の減少により膜中での溶媒の移動が困難になり、気液界面から蒸発できなくなって膜厚減少が停止する。このようにして被塗布体1上に薄膜が形成されることになる。

ところで、通常の雰囲気ガス(空気)中で大型ウエハ(例えば直径8インチのもの)を用いて塗布した場合、従来の回転数(4000rpm~6000rpm)ではウエハ外周部で膜厚が厚くなり、ウエハ面内で膜厚分布が生じること、そして、

$r$  : 半径位置 (cm)  $\omega$  : 角速度 (rad/s)  $\nu$  : 動粘性係数 (cm<sup>2</sup>/s)

層流から遷移流へ移る条件(臨界レイノルズ数  $Re_i$ ) および遷移流から乱流に移る条件(遷移レイノルズ数  $Re_e$ ) は以下に示すものである。

$$Re_i = 0.88 \times 10^5 \cdots \cdots (2)$$

$$Re_e = 3.20 \times 10^5 \cdots \cdots (3)$$

ところで、レジスト液膜厚の減少は①遠心力による流れと、②溶媒蒸発により起こる。表面気流の遷移流・乱流化は②溶媒蒸発に大きく影響を及ぼし、その蒸発量も半径位置により変化する。すなわち、①乱流域の物質伝達率  $\alpha$  は半径位置依存性を有し、半径位置が大きくなると蒸発量が増加し、蒸発むらを生じる。一方、②層流域のそれは半径位置依存性をもたず、蒸発むらは生じない。これより、ウエハ全面の表面気流が層流域の場合、蒸発むらもなく第7図(a)に示すように膜厚が均一な塗布液4の膜(以下、これを良品という。)となる。高回転で塗布したり、大型ウエハを使用した場合、ウエハ面内の表面気流は内側より層流

これが溶媒蒸発の面内不均一により起こることを発明者らは実験的・理論的に確認している。以下ではその理論について第6図および第7図(a)、(b)を用いて説明する。

第6図は従来の回転塗布法に使用するスピンドーターによって回転されているウエハの表面近傍の気流を示す模式図、第7図(a)、(b)は従来の回転塗布法によってウエハ上に形成された薄膜の膜厚分布を示すグラフで、同図(a)は良品を示し、同図(b)は不良品を示す。第6図において6はウエハたる被塗布体1の表面近傍の気流(表面気流)を示す。また、第6図および第7図においてiで示す範囲は表面気流が層流となる層流域、iiで示す範囲は表面気流が層流から乱流へ遷移する遷移域、iiiで示す範囲は表面気流が乱流となる乱流域を示す。被塗布体1を回転させると、表面気流6はウエハ外周部  $r_i$  の位置で層流から遷移流へ、さらに、 $r_e$  の位置で遷移流から乱流へ変化する。その条件は式(1)に示されるレイノルズ数で表すことができる。

( $0 < r < r_i$ ) : 遷移流 ( $r_i < r < r_e$ ) : 乱流 ( $r_e < r$ ) となる。この時、塗布液が内側(層流域i)から外側(乱流域ii)に流れて行くと、そこでは内側より蒸発量が多く、液の粘性が高くなり、液が堆積し、中心部より膜厚が厚くなる。この膜厚分布の不均一な塗布液4の膜(以下、これを不良品という。)を第7図(b)によって説明する。層流域(i)では膜厚は均一であるが、 $r_i$  を越えた遷移域(ii)では徐々に、 $r_e$  を越えた乱流域(iii)では急激に塗布膜厚が厚くなる。この状態で露光工程・現像工程のパターンニングを行なうとパターン線幅のむらを生じる。その箇所は不良品となるため、歩留りが悪くなる。

ところで、上述したようにレジスト液の回転塗布では、液膜厚の減少は①遠心力による流れと、②溶媒蒸発とによって生じる。この様子を第8図に示す。

第8図は従来の回転塗布法によって塗布された塗布液の膜厚の変化を示すグラフで、横軸に時間  $t$  の対数値、縦軸に膜厚  $\delta$  の対数値が示されてい

る。なお、第8図においては被塗布体1の中心部の膜厚の変化を実線によって示し、外周部の膜厚変化を破線によって示した。そして、第7図では時間に対する膜厚の変化を4つの領域(I~IV)に分けている。領域Iは回転開始直後であって加速を受け膜厚が急激に減少する領域である。領域IIでは一定回転数下で膜厚が時間に対してある一定の関係( $\delta \propto t^{-1/2}$ )で減少している。このことは、この領域IIでは①遠心力流れにより膜厚が減少していることを示している。そして、ある時刻(領域III)においてこの関係が崩れ、膜厚は再び急激に減少する。これは、この領域IIIにおいて①遠心力流れに較べて②溶媒蒸発による膜減りが顕著になったためである。そして、最後に領域IVでは、領域IIIでの溶媒蒸発により液の粘性が急激に増大することに起因して塗布液が流れ難くなり、かつ液膜表面に溶媒濃度の低いレジストの層ができて溶媒の蒸発を妨げることににより膜厚の減少がほとんど見られなくなっている。以上より、ウエハ表面気流の乱流化が膜厚分布に大きな影響

を及ぼすのは領域III以降であることが分かる。すなわち、第8図に示すように、主として遠心流れによって膜厚が減少している初期(領域I~領域II)には外周部と中心部とでは膜厚差はほとんどみられないが、膜厚減少が溶媒蒸発によって支配されるようになる(領域III)と、中心部(実線)と外周部(破線)とで膜厚分布をもつようになる。

(発明が解決しようとする課題)

上述した従来の塗布方法においては、大型ウエハを使用した場合には、ウエハ表面気流がウエハ外周部で乱流に遷移するため、そこと中央部とで溶媒蒸発量に差が生じ、形成された塗布液膜の膜厚が異なる。このため、塗布工程以降の処理工程でエッチング処理した場合等に被塗布体を均質に加工することができないという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明に係る塗布液の塗布方法は、被塗布体の回転開始後であって溶媒蒸発によって膜厚が著しく減少する時以降回転数を低下させるものである。

(作 用)

本発明による塗布液の塗布方法によれば、溶媒蒸発による膜減りが顕著となる時には回転数が低くなるから、この時に被塗布体表面近傍に乱流を生じ難くすることができる。

(実施例)

以下、本発明の一実施例を第1図ないし第3図によって詳細に説明する。

第1図は本発明に係る塗布液の塗布方法に使用するスピncerを示す概略構成図、第2図は本発明に係る塗布液の塗布方法によって回転される被塗布体の回転開始から回転終了までの間の回転数変化を示すグラフ、第3図は本発明に係る塗布液の塗布方法によって塗布された塗布液の回転開始から回転終了までの間の膜厚変化を示すグラフである。第1図において11はウエハ等の被塗布体、12はこの被塗布体1を真空吸着等の方法によって固定するチャック、13はこのチャック12を高速回転させるモータ、14はレジスト液等の塗布液、15は塗布液4を被塗布体1上に供給するためのノズルで、このスピncerは従

来のものと同一のものである。

次に、本発明の塗布液の塗布方法について説明する。被塗布体11上にレジスト膜等の薄膜を形成するには、先ず、被塗布体11をチャック12上に固定し、塗布液14をノズル15から被塗布体11上に滴下させる。次いで、第2図に示すようにモータ13を駆動させて被塗布体11をブリスピンさせ、引き続き回転数 $N_H$ まで高速回転させる。そして、被塗布体11をこの回転数 $N_H$ で所定時間一定回転させた後、その回転数を時刻 $t_1$ で低速度 $N_L$ に低下させる。前記時刻 $t_1$ は、溶媒蒸発が膜減りを支配し始める時刻であって、この時刻 $t_1$ は予め実験等によって計測しておく。また、回転数 $N_L$ は、本実施例では被塗布体11の表面近傍に乱流が生じないような回転数に設定されている。なお、この回転数 $N_L$ は遷移流すらも生じないような回転数とすることが望ましい。この回転数 $N_L$ は式(1)、(2)および(3)を用い、かつ20℃の空気の動粘性係数を代入して整理すると、 $480000/R^2$  (rpm)以下、望ましくは、

$130000/R^2$  (rpm) 以下の回転数とすることができる。なお、 $R$ は被塗布体11の半径(cm)を示す。

したがって、上述したように溶媒蒸発による膜厚減少が顕著になり始める時刻 $t_1$ で回転数を低下させると、この時に被塗布体表面近傍に乱流を生じ難くすることができる。このため、被塗布体11の外周部と中心部とで膜厚に差が生じるようなことを抑え、第3図に示すように塗布面全面にわたり略均一な膜厚をもつ薄膜を形成することができる。

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明に係る塗布液の塗布方法は、被塗布体の回転開始後であって溶媒蒸発によって膜厚が著しく減少する時以降回転数を低下させるため、溶媒蒸発による膜減りが顕著となる時には回転数が低くなり、この時に被塗布体表面近傍に乱流を生じ難くすることができる。したがって、大型の被塗布体に薄膜を形成するにあたり膜厚むらを無くす、あるいは減らすことができ、

歩留まりを向上させて加工費、材料費等を低く抑えることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

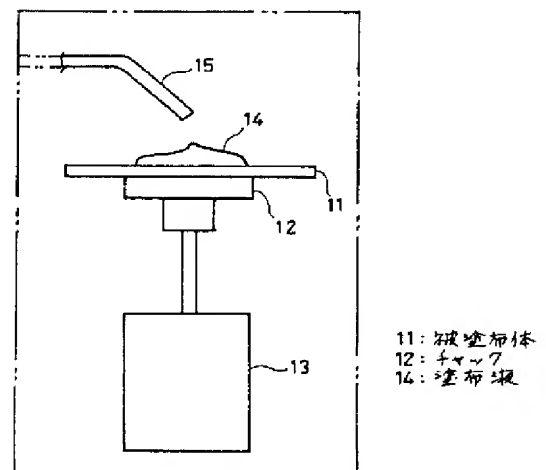
第1図は本発明に係る塗布液の塗布方法に使用するスピンの構成図、第2図は本発明に係る塗布液の塗布方法によって回転される被塗布体の回転開始から回転終了までの間の回転数変化を示すグラフ、第3図は本発明に係る塗布液の塗布方法によって塗布された塗布液の回転開始から回転終了までの間の膜厚変化を示すグラフである。第4図は従来の回転塗布法に使用するスピンの構成図、第5図は従来の回転塗布法における回転開始から回転終了までの間の被塗布体回転数の変化を示すグラフである。第6図は従来の回転塗布法に使用するスピンの構成図、第7図(a)、(b)は従来の回転塗布法によってウエハ上に形成された薄膜の膜厚分布を示すグラフで、同図(a)は良品を示し、同図(b)は不良品を示す。第8図は従来の回転塗布

法によって塗布された塗布液の膜厚の変化を示すグラフである。

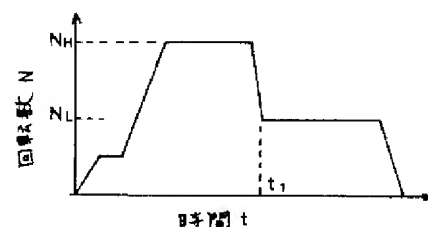
11……被塗布体、12……チャック、14……塗布液。

代理人 大 岩 増 雄

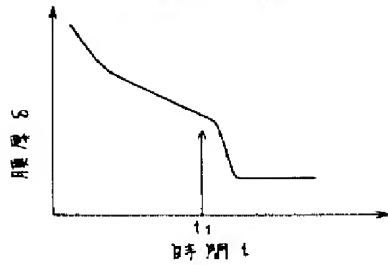
第 1 図



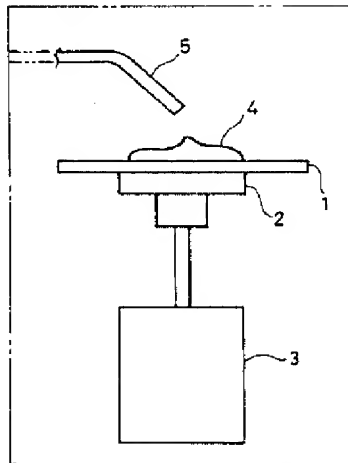
第 2 図



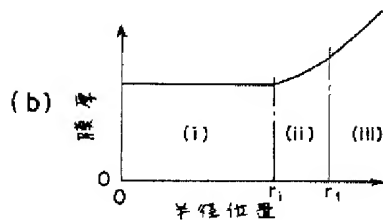
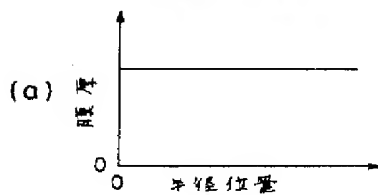
第 3 図



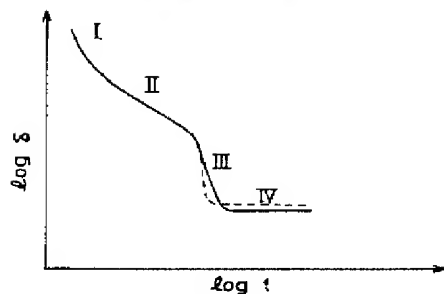
第 4 図



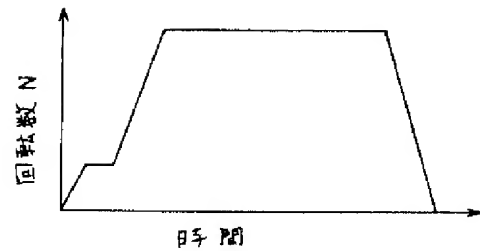
第 7 図



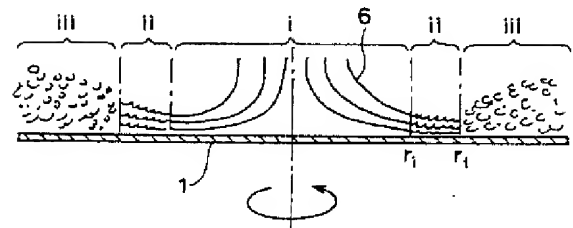
第 8 図



第 5 図



第 6 図



手 続 補 正 書 ( 自 発 )

平成 2 年 10 月 1 日

特許庁長官殿

平

1. 事件の表示

特願昭 2-41599 号

2. 発明の名称



塗布液の塗布方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称

(601) 三菱電機株式会社

代表者 志 岐 守 哉

4. 代 理 人

住 所

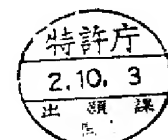
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

三菱電機株式会社内

氏 名

(7375) 弁理士 大 岩 増 雄

(連絡先03(213)3421特許部)



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書3頁3行の「ブリスピン」を「低速回転」と補正する。

(2) 同書3頁5行～8行の「このように・・・後、」を「このように被塗布体1を回転させると、先ず塗布液4が遠心力により被塗布体1の上面に全面にわたって拡がり、その後塗布液4が飛散し、被塗布体1上の液の厚みが減少する。さらにその後、」と補正する。

(3) 同書4頁20行と5頁1行との間に「 $Re = r^2 \omega / \nu \cdots (1)$ 」を挿入する。

(4) 同書6頁1行の「 $(0 < r < r_i)$ ・遷移流( $r_i < r < r_o$ )」を「 $(0 \leq r \leq r_i)$ ・遷移流( $r_i < r \leq r_o$ )」と補正する。

(5) 同書6頁3行の「(層流域i)から外側(乱流域ii)」を「{層流域(i)}から外側(乱流域(ii))」と補正する。

以 上